

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2021-516293
(P2021-516293A)

(43) 公表日 令和3年7月1日(2021.7.1)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)	
B 2 2 F	3/16	(2006.01)	B 2 2 F 3/16	4 G 0 5 2
C 2 2 C	1/00	(2006.01)	C 2 2 C 1/00	A 4 K 0 1 8
C 2 2 C	33/02	(2006.01)	C 2 2 C 33/02	E
B 2 2 F	3/105	(2006.01)	B 2 2 F 3/105	
B 3 3 Y	10/00	(2015.01)	B 3 3 Y 10/00	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-549805 (P2020-549805)
 (86) (22) 出願日 平成31年2月1日 (2019.2.1)
 (85) 翻訳文提出日 令和2年10月15日 (2020.10.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2019/052503
 (87) 国際公開番号 W02019/179680
 (87) 国際公開日 令和1年9月26日 (2019.9.26)
 (31) 優先権主張番号 18162718.3
 (32) 優先日 平成30年3月20日 (2018.3.20)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)

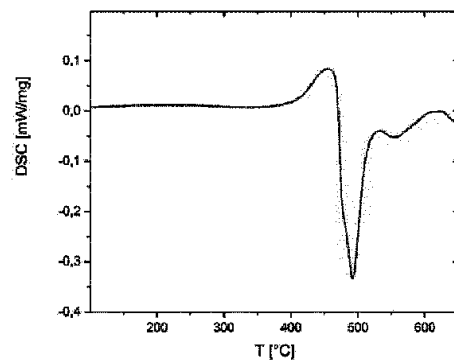
(71) 出願人 518218276
 ヘレウス アディティブ マニュファクチュアリング ゲーエムベーハー
 ドイツ連邦共和国 6 3 4 5 0 ハナウ
 ヘレウスシュトラッセ 1 2 - 1 4
 (74) 代理人 100120891
 弁理士 林 一好
 (74) 代理人 100126000
 弁理士 岩池 満
 (72) 発明者 シュトルペ モリッツ
 ドイツ国 6 3 4 5 0 ハナウ サンデル
 ダム 7
 Fターム(参考) 4G052 DA02 DB12 DC06
 4K018 AA06 BA03 BB01 BB03 BB04
 BB07 KA01 KA61 KA70
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末ベースの積層造形を使用するバルク金属ガラス複合材料の製造

(57) 【要約】

本発明は、バルク金属ガラス複合材料の製造方法に関し、バルク金属ガラス複合材料は、少なくとも2つの相を有し、第一の相はバルク金属ガラスであり、少なくとも1つの追加の相は、結晶性金属、金属ガラス、非金属ガラス、およびセラミックからなる群から選択され、製造は、粉末ベースの積層造形方法によって行われることを特徴とする。この製造方法は、少なくとも2つの粉末の混合物を上記粉末ベースの積層造形方法に使用し、少なくとも1つの粉末がバルク金属ガラスからなることを特徴とする。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

バルク金属ガラス複合材料の製造方法であって、前記バルク金属ガラス複合材料が少なくとも2つの相を有し、第一の相がバルク金属ガラスであり、少なくとも1つの追加の相が、結晶性金属、金属ガラス、非金属ガラス、およびセラミックからなる群から選択され、製造が粉末ベースの積層造形方法によって行われることを特徴とする、製造方法。

【請求項 2】

少なくとも2つの粉末の混合物を前記粉末ベースの積層造形方法に使用し、少なくとも1つの粉末がバルク金属ガラスからなることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。

10

【請求項 3】

前記粉末ベースの積層造形方法のための粉末の形態が、球形、ファイバ、フレーク、小板、またはそれらの組合せを含む、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項 4】

バルク金属ガラスの少なくとも1つの粉末および結晶性金属の少なくとも1つの粉末を前記積層造形方法に使用する、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記粉末ベースの積層造形方法が、選択的レーザー溶融(SLM)および電子ビーム溶融(EBM)からなる群から選択される、請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。

20

【請求項 6】

前記積層造形方法に使用される粉末が、高エネルギー放射線の影響下で区別された溶融挙動を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 7】

少なくとも2つの粉末の材料が、高エネルギー放射線に対して異なる吸収係数および/または異なる熱伝導率を有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記バルク金属ガラス複合材料が等方性の機械的特性を有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 9】

前記第一の相と前記少なくとも1つの追加の相とが、互いに200以下、特に150以下離れた融点を有する、請求項1～8のいずれか一項に記載の製造方法。

30

【請求項 10】

少なくとも2つの相を有するバルク金属ガラス複合材料であって、第一の相がバルク金属ガラスであり、少なくとも1つの追加の相が結晶性金属、金属ガラス、非金属ガラス、およびセラミックからなる群から選択され、前記バルク金属ガラス複合材料は、等方性の機械的特性を有し、前記第一の相および前記少なくとも1つの追加の相の融点は、互いに200以下離れていることを特徴とする、バルク金属ガラス複合材料。

【請求項 11】

請求項10に記載のバルク金属ガラス複合材料からなる、三次元コンポーネント。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、粉末ベースの積層造形法によるバルク金属ガラス複合材料の製造方法、および前記方法によって製造されたバルク金属ガラス複合材料に関する。さらに、本発明は、本発明による複合材料から製造された三次元コンポーネントに関する。

【背景技術】**【0002】**

カリフォルニア工科大学で約50年前に発見されて以来、金属ガラスは広範な研究の対象となってきた。長年にわたり、この材料クラスの加工性および特性を継続的に改善する

50

ことが可能だった。最初の金属ガラスは、製造に毎秒 10^6 ケルビン/秒 (K/s) の範囲で冷却速度が必要とされ、まだ簡単な二元 (2成分から構成される) 合金であったが、より新しくより複雑な合金は、数 K/s の範囲の著しく遅い冷却速度でガラス状に、既に変換することができる。これは、プロセス管理にも実現可能なコンポーネントにも、かなりの影響を及ぼす。溶融物の結晶化が起こらず、溶融物がガラスとして凝固する冷却速度は、臨界冷却速度と呼ばれる。これは、材料系に固有の値であり、溶融物の組成に強く依存し、達成可能な最大コンポーネント厚さも決定する。溶融物に蓄えられた熱エネルギーが材料系を介して十分に速く輸送されなければならないと考えれば、限界冷却速度の速い材料系から厚さの薄いコンポーネントしか製造できないことは明らかである。したがって、当初、金属ガラスは、通常、「溶融紡糸」法に従って製造された。ここで、溶融物は回転する銅ホイール上で剥ぎ取られ、ガラス状に、数百から数十分の一ミリメートルの範囲の厚さの薄いバンドまたはフィルムの形で固化する。臨界冷却速度が著しく遅い新たな複雑な合金の開発を通して、他の製造方法も、ますます使用することができる。今日のガラス形成金属合金は、溶融物を冷却された銅鑄型に鑄造することによって、既にガラス状態に変換することができる。実現可能なコンポーネントの厚さは、合金に依存して、数ミリメートルから数センチメートルの範囲である。このような合金は、バルク金属ガラス (BMG) と呼ばれる。今日、このような合金系では種々のものが知られている。それらは、通常、組成物に基づいて細分され、ここで、最も高い重量比を有する合金元素は、ベース元素と呼ばれる。既存の合金系には、例えば、金、白金、およびパラジウムをベースとしたバルク金属ガラスなどの貴金属ベースの合金と、チタンまたはジルコニウムをベースとしたバルク金属ガラスなどの前周期遷移金属ベースの合金と、銅、ニッケル、または鉄をベースとした後周期遷移金属ベースの合金系と、ネオジムまたはテルビウムなどの希土類をベースとした合金系とが含まれる。

10

20

30

40

50

【0003】

バルク金属ガラスは、典型的には、従来 of 結晶性金属と比較して、以下の特性：

- ・より高い比強度、これによって、例えば、より薄い壁厚が可能になる、
- ・より高い硬度、これにより、表面は特に引っかき傷に強くなる、
- ・はるかに高い弾性伸縮性および弾力性、
- ・熱可塑性成形性、および
- ・より高い耐食性

を有する。

【0004】

バルク金属ガラスは、用途に応じて欠点を有することもある。

【0005】

例えば、バルク金属ガラスは、引張荷重下で脆く、壊滅的な材料破損を示すことが多い。したがって、バルク金属ガラスの特定の材料用途は、個々のモノリシックなバルク金属ガラスが満たすことができない要件、または一部しか満たすことができないという要件を含むことが多い。

【0006】

バルク金属ガラスを追加の材料成分と組み合わせる含有する複合材料は、ここで救済策を提供することができる。2つ以上の出発材料を複合材料に組み合わせることによって、出発材料の特性プロファイルを1つの材料に組み合わせることができる。その結果、複合材料は、個々の材料の特性プロファイルとは著しく異なる特性プロファイルを有する。したがって、複合材料は、それぞれの要件に対する電氣的、磁氣的、熱的、機械的、または他の特性を、それぞれの要件に合わせて的を絞って調整することができる。

【0007】

バルク金属ガラスからなるコンポーネントを製造するための従来の方法は、鑄造法である。鑄造法は、バルク金属ガラス複合材料にも一部で使用されている。従来技術から、バルク金属ガラス複合材料を製造することができる種々の方法が知られている。これらの方法には、とりわけ、析出法、種々の鑄造法、強塑性変形 (SPD: severe pl

stic deformation)、および熱間静水圧プレス(HIP)が含まれる。

【0008】

析出法は、例えば、非特許文献1から公知である。これには、金属ガラスマトリックスから酸素を除去し、結合させるために、溶融物のジルコニウム析出が記載されている。非特許文献2によって、冷却中にバルク金属ガラスマトリックス中に樹枝状析出物を形成する種々の合金が知られている。

【0009】

非特許文献3によって、樹枝状構造を有し、溶融鑄造によって製造される各種バルク金属ガラス複合材料が知られている。「バルク金属ガラス複合体」と題する論文(非特許文献4)によって、グラファイト粒子で強化されたバルク金属ガラス複合体が知られている。マトリックスとして、市販の合金Vitrallloy 105が、ここで使用される。バルク金属ガラスおよび非金属成分を有する複合材料は、特許文献1から公知である。

【0010】

非特許文献5は、高圧ねじり(HPT)によって製造されるバルク金属ガラス複合材料を開示している。HPTは、粉末混合物が極めて高い剪断力を受け得、それによって粉末粒子が結合する方法である。HPT方法は、SPD方法とも呼ばれる。ジルコニウムをベースとするバルク金属ガラスおよび結晶性銅粒子の粉末から開始して、バルク金属ガラス複合材料がHPTによって生成される。こうして、それぞれの相のサイズをマイクロメートル範囲からナノメートル範囲まで変化させることができる非晶質/結晶質複合材料を製造可能であることが記載されている。楕円形で、剪断方向に沿って100 μ m膨張し、剪断方向に直交する幅が10 μ mの金属ガラス相が観察されている。

【0011】

特許文献2は、金属ガラスを結晶性耐火金属タンゲステンと組み合わせたバルク金属ガラス複合材料を開示している。製造には、金属粉末の熱間静水圧プレス(HIP)を使用した。

【0012】

従来技術には、いくつかの欠点がある。例えば、析出経路は、残存溶融物のガラス形成能力を低下させることなく、一次相の析出があるように合金を調整することで、非晶質マトリックスの形成がもはやないようにする必要がある。その結果、この方法では、コンポーネントを製造するための材料選択が非常に制限されている。コンポーネントの達成可能な幾何学的形状は、ガラス形成能力によっても、従来の生産方法の制約、例えば、金型鑄造法中の冷却速度によっても制限される。

【0013】

鑄造経路では、実現可能な唯一の組合せは、追加の相がガラス形成相よりも著しく高い融点または低い溶解度を有する組合せである。その理由は、そうでなければ、ガラス形成相の溶融物中に追加の相が溶解するからである。これによって、ガラス形成相の特性に望ましくない変化をもたらす可能性があり、あるいはガラス形成相のガラス形成特性が完全に失われる可能性さえある。したがって、バルク金属ガラス複合体のこの製造方法は、溶融温度が大きく離れた材料の組合せに限定される。

【0014】

熱間静水圧プレスは、この方法が、他の冶金的方法、例えば、吸引鑄造または加圧鑄造で達成できるものよりも、著しく幅広いコンポーネント公差を許容するコンポーネントにのみ適しているという欠点を有する。完成したコンポーネントの寸法の正確な設定は、全く不可能であるか、あるいは極端な努力を払ってのみ可能である。さらに、例えば、アンダーカットおよび空洞を有するコンポーネントは、コンポーネントまたは形状を破壊することなく、鑄型から取り外すことができなくなるため、複雑な幾何学形状を有する3D物体を1つのピースから製造することはできない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

- 【特許文献1】中国特許第101967613号明細書
- 【特許文献2】米国特許第7361239号明細書
- 【非特許文献】
- 【0016】
- 【非特許文献1】Scientific Reports 3:2097 (DOI:10.1038/srep02097)
- 【非特許文献2】Journal of Materials Volume 2013, Article ID 517904, (表題“Bulk Metallic Glasses and Their Composites: A Brief History of Diverging Fields”「バルク金属ガラスとその複合材料：発散場の概略史」) 10
- 【非特許文献3】Science, vol. 329, No. 5997, 2010, p. 1294-1295
- 【非特許文献4】ETH Zurich, 2007, <https://doi.org/10.3929/ethz-a-005348591>
- 【非特許文献5】Scientific Reports, 7:6651 (DOI:10.1038/s41598-017-06424-4)
- 【発明の概要】
- 【発明が解決しようとする課題】
- 【0017】 20
- 本発明の課題は、従来技術の1つまたは複数の欠点を克服するバルク金属ガラス複合材料の改良された製造方法を提供することであった。
- 【0018】
- 特に、等方性の機械的特性を有するバルク金属ガラス複合材料を提供することが課題であった。
- 【0019】
- さらなる好ましい課題は、広い範囲にわたって調整することができる機械的特性を有するバルク金属ガラス複合材料の製造方法を提供することからなる。
- 【0020】 30
- さらなる好ましい課題は、バルク金属ガラス複合材料から三次元コンポーネントを製造することができる方法であって、コンポーネントが複雑な幾何学的形状を有する方法を提供することからなる。複雑なコンポーネントの幾何学的形状は、特に、以下の特性：
- ・アンダーカットまたは内部空洞、
 - ・大きなアスペクト比（例えば、長さ対直径、長さ対幅、長さ対厚さ）を有する幾何学的形状、
 - ・組み込まれたチャネルまたはダクトを有するコンポーネント、および
 - ・ネットワーク構造またはグリッド構造、特にパーコレーティングネットワーク
- のうちの少なくとも1つを有する構造であってもよい。
- 【0021】 40
- さらなるタスクは、製造可能な最大鑄造厚さよりも大きい寸法を有する三次元コンポーネントを製造することができる方法を提供することであった。最大鑄造厚さは、とりわけ、材料の臨界冷却速度に起因する。臨界冷却速度が十分でない場合、ガラス形成合金は部分的または完全に結晶化する可能性がある。
- 【0022】
- ストラットのように高アスペクト比を有する構造体は、高度に冷却された金属溶融物には流動性があるために従来 of 金型鑄造（例えば、圧力または吸引鑄造）では製造できない。その理由は、ガラス形成中に必要となる溶融物が急速に凝固した結果、粘度が急激に高くなるからである。粘度が高くなったために、溶融物は狭いチャネルに流入することができない。
- 【0023】 50

さらに、材料が等方性の機械的特性を有するバルク金属ガラス複合材料を提供する際に、好ましい課題があった。等方性材料特性は、局所的な機械的特性がより予測しやすいために、三次元コンポーネントの構築を簡素化することができる。

【0024】

さらなる好ましい課題は、バルク金属ガラス複合材料を含有する三次元コンポーネントを提供することからなり、バルク金属ガラス複合材料は、融点が互いに200以下、特に150以下離れた少なくとも2つの相を有する。

【課題を解決するための手段】

【0025】

前述の課題の少なくとも1つは、バルク金属ガラス複合材料の製造方法によって解決され、ここで、バルク金属ガラス複合材料は、少なくとも2つの相を有し、第一の相はバルク金属ガラスであり、少なくとも1つの追加の相は結晶性金属、金属ガラス、非金属ガラス、およびセラミックからなる群から選択され、製造は、粉末ベースの積層造形方法によって行われることを特徴とする。

10

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明により製造されたバルク金属ガラス複合材料のDSC測定を示す。

【図2】バルク金属ガラス複合材料のすり合わせの光学顕微鏡像を示す。暗い領域は、バルク金属ガラスを含む第一の相を示し、明るい領域は、第一の相に分散した金属（ここでは銅）の追加の相を示す。

20

【発明を実施するための形態】

【0027】

複合材料は、コンポジットとも呼ばれ、互いに接続された2つ以上の材料成分からなる材料であり、複合材料は、その個々の成分とは異なる材料特性を有する。本発明の範囲内で、複合材料の結合された材料は、相とも呼ばれる。相は、物質の決定物理的パラメータおよび化学組成が均一である材料系における空間領域である。

【0028】

バルク金属ガラス複合材料は、第一の相および少なくとも1つの追加の相を有する。第一の相は、バルク金属ガラスを含むか、またはバルク金属ガラスからなる。特に、第一の相は、連続相、すなわち連続相（contiguous phase）であり、これは、この文脈においてマトリックスとも称され得る。追加の相を連続する第一の相の中に分散させることができる。代替の実施形態では、第一の相は、バルク金属ガラス複合材料中に不連続に存在してもよく、すなわち、複数の別個の領域で中断されてもよい。

30

【0029】

バルク金属ガラスとは、金属結合特性を有し、同時に非晶質、すなわち非結晶相を有する合金であると理解される。バルク金属ガラスは、異なる元素をベースとすることができる。この文脈における「ベース」とは、それぞれ名付けられた元素が合金の重量に関して最大の部分を構成することを意味する。合金のベースを構成するのが好ましい典型的な成分は、

A．周期表のII族およびIIA族の金属、例えば、マグネシウム、カルシウム、
B．周期表のIIIA族およびIVA族の金属、例えば、アルミニウムまたはガリウム。
C．周期表のIVB族からVIIIB族までの前周期遷移金属、例えば、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、マンガン、

40

D．周期表のVIIIB族、IB族、IIB族からの後周期遷移金属、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、銅、パラジウム、白金、金、銀、亜鉛、

E．希土類金属、例えば、スカンジウム、イットリウム、テルビウム、ランタン、セリウム、ネオジウム、ガドリニウム

F．非金属、例えば、ホウ素、炭素、リン、ケイ素、ゲルマニウム、イオウから選択することができる。

【0030】

50

バルク金属ガラス中の元素の好ましい組合せは、

- ・後周期遷移金属および非金属で、後周期遷移金属がベースを構成する、例えば、Ni - P、Pd - Si、Au - Si - Ge、Pd - Ni - Cu - P、Fe - Cr - Mo - P - C - B、
- ・前周期および後周期遷移金属で、両金属がベースを構成し得る、例えば、Zr - Cu、Zr - Ni、Ti - Ni、Zr - Cu - NiAl、Zr - Ti - Cu - Ni - Be、
- ・希土類金属を含むグループBの金属で、金属Bがベースを構成する、例えば、Al - La、Al - Ce、Al - La - Ni - Co、La - (Al / Ga) - Cu - Ni、
- ・後周期遷移金属を含むグループAの金属で、金属Aがベースを構成する、例えば、Mg - Cu、Ca - Mg - Zn、Ca - Mg - Cu

10

から選択される。

【0031】

バルク金属ガラスを形成する合金のさらなる好ましい例は、Ni - Nb - Sn、Co - Fe - Ta - B、Ca - Mg - Ag - Cu、Co - Fe - B - Si - Nb、Fe - Ga - (Cr, Mo) (P, C, B)、Ti - Ni - Cu - Sn、Fe - Co - Ln - B、Co - (Al, Ga) - (P, B, Si)、Fe - B - Si - NbおよびNi - (Nb, Ta) - Zr - Tiからなる群から選択される。特に、バルク金属ガラスは、Zr - Cu - Al - Nb合金であってもよい。ジルコニウムに加えて、このZr - Cu - Al - Nb合金は、好ましくは、23.5 ~ 24.5重量%の銅、3.5 ~ 4.0重量%のアルミニウム、および1.5 ~ 2.0重量%のニオブを有し、ここで、重量比は、合計で100重量%になる。上述の最後の合金は、Heraeus Deutschland GmbHからAMZ4（登録商標）という名称で市販されている。

20

【0032】

本発明によれば、バルク金属ガラス複合材料は、少なくとも1つの追加の相を含む。少なくとも1つの追加の相は、様々な材料から選択することができる。本発明によれば、少なくとも1つの追加の相は、結晶性金属、バルク金属ガラス、非金属ガラス、およびセラミックからなる群から選択することができる。好ましくは、少なくとも1つの追加の相は、第一の相の融点よりも高い融点を有する。

【0033】

結晶性金属は、材料科学から知られている古典的な金属である。結晶性金属としての定義は、バルク金属ガラス（非晶質金属とも呼ばれる）が、ここで問題になっていないことを明確にするためにのみ行われる。結晶性金属は、長距離秩序を含む1つまたは複数の結晶性領域を有し、熱伝導率および電気伝導率の両方に関して金属挙動を示す。ここでいう「結晶性金属」とは、純金属および金属合金を意味すると理解される。本発明に係る粉末において、純金属、数種類の純金属、一種類の金属合金、数種類の金属合金、またはこれらの混合物を金属として含有することができる。本発明の範囲内において、「純金属」という用語は、元素の周期表において、ホウ素と同周期であるが、ホウ素の左にある元素、シリコンと同周期であるが、シリコンの左にある元素、ゲルマニウムと同周期であるが、ゲルマニウムの左にある元素、アンチモンと同周期であるが、アンチモンの左にある元素、および原子番号が55を超えるすべての元素を意味する。

30

40

【0034】

また、純金属は、不可避的な不純物を含むこともある。用語「純金属」は、金属が不純物を有し得ることを除外しない。不純物の総量は、純金属の総量に対して、好ましくは1重量%以下で、特に0.1重量%以下で、最も好ましくは0.01重量%以下である。特に好ましい実施形態では、純金属は、意図的に添加された要素を全く含有しない。

【0035】

好ましい実施形態では、純金属は、貴金属であってもよい。特に好ましい実施形態では、貴金属は、白金金属、金、または銀である。白金金属は、白金、イリジウム、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、およびオスミウムからなる群から選択することができる。

【0036】

50

別の好ましい実施形態では、純金属は、耐熱金属であってもよい。高融点金属は、本発明の文脈において、第4族（例えば、チタン、ジルコニウム、およびハフニウム）と、第5族（例えば、バナジウム、ニオブ、およびタンタル）と、第6族（例えば、クロム、モリブデン、およびタングステン）の元素から選択され得る。

【0037】

さらなる好ましい実施形態では、純金属は、非鉄金属であっても、あるいは鉄であってもよい。非鉄金属は、カドミウム、コバルト、銅、ニッケル、鉛、錫、および亜鉛からなる群から選択することができる。

【0038】

金属は、一実施形態による金属合金であってもよい。金属合金は、本発明によれば、少なくとも2つの元素の金属混合物を意味し、そのうちの少なくとも1つは金属であると理解される。この文脈における「金属」は、関与する要素の間に主に金属結合特性があることを意味する。

【0039】

好ましい実施形態において、前記金属合金は、貴金属合金であってもよい。特に好ましい実施形態では、貴金属合金は、白金金属、金、および銀からなる群から選択される元素を含有する。

【0040】

貴金属合金における好ましい白金金属は、白金、イリジウム、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、およびオスミウムからなる群から選択することができる。別の好ましい実施形態では、貴金属合金は、これらの白金金属のうちの少なくとも2つの合金（例えば、白金イリジウムまたは白金ロジウム合金）であってもよい。

【0041】

金属合金は、好ましくは、高融点金属、非鉄金属、鉄、およびこれらの金属の少なくとも2つの組合せから選択される元素を含むことができる。

【0042】

特に好ましい金属合金は、アルミニウム合金、銅合金、ニッケルベースの合金、コバルトベースの合金、チタン・アルミニウム合金、銅スズ合金、ステンレス鋼合金、工具鋼合金、および高温用途用超合金から選択することもできる。

【0043】

さらに、少なくとも1つの追加の相は、第一の相とは異なる化学組成および異なる物理特性を有するバルク金属ガラスであってもよい。例えば、第一の相は、ジルコニウムベースのバルク金属ガラスであってもよく、少なくとも1つの追加の相は、チタンベースのバルク金属ガラスであってもよい。

【0044】

別の好ましい実施形態では、追加の相は非金属ガラスであってもよい。本発明の範囲内の非金属ガラスは、金属結合特性を有さない無機非晶質材料であると理解される。ガラスは、酸化物ガラスであってもよい。酸化物ガラスは、ケイ酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラス、およびリン酸塩ガラスからなる群から選択することができる。これらの好ましい酸化物ガラスの名称は、それぞれ、重量に関して、どの成分が最も一般的に存在するかを示す。例えば、ケイ酸塩 (SiO_4^{4-}) は、ケイ酸塩ガラスにおいて最も一般的な成分である。上述のタイプのガラスの各々は、酸化物として追加の元素を含有してもよい。ここで、これらの追加の元素は、好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、ホウ素、鉛、亜鉛、およびチタンから選択されてもよい。

【0045】

本発明の可能な実施形態では、少なくとも1つの追加の相はセラミックであってもよい。本発明の文脈内のセラミックは、金属特性を有さない結晶性無機材料であると理解される。好ましい実施形態では、セラミックは天然鉱物を含むことができる。例えば、セラミックは、酸化物セラミック、窒化物セラミック、炭化物セラミック、およびこれらのセラミックの少なくとも2つの混合形態からなる群から選択され得る。酸化物セラミックは、

10

20

30

40

50

好ましくは、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、および亜鉛からなる群から選択される元素の酸化物を含むことができる。酸化物セラミックは、純元素の酸化物または混合酸化物を含むことができる。好ましい実施形態では、元素酸化物は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、および酸化亜鉛からなる群から選択される。別の好ましい実施形態では、混合酸化物は、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、および亜鉛からなる群から選択される元素のうち少なくとも2つを含有する。場合により、混合酸化物は、元素周期表の第3族～第6族の元素からなる群から選択される追加の元素を含有してもよい。

【0046】

本発明による方法から得られるバルク金属ガラス複合材料は、少なくとも2つの相を含み、第一の相はバルク金属ガラスであり、少なくとも1つの追加の相は、結晶性金属、バルク金属ガラス、非金属ガラス、およびセラミックからなる群から選択される。得られるバルク金属ガラス複合材料は、また2つ以上の追加の相を含んでもよく、各追加の相は、少なくとも1つの追加の相の材料の群から選択される。

【0047】

必要とされる用途に応じて、第一の相と少なくとも1つの追加の相とは、以下の組合せが好ましい場合がある。

1) バルク金属ガラスと延性のある結晶相(例えば、Cu、Nb、Nb-Zr)の組合せによって、複合材料の延性の改善につながることもある。

2) 金属ガラスと硬質相(例えば、W、WC、SiC)の組合せによって、耐摩耗性の改善につながることもある。

3) 金属ガラスおよび導電材(例えば、銅またはアルミニウム、およびこれらの金属の合金)の組合せは、電気伝導率または熱伝導率の向上につながることもある。

【0048】

バルク金属ガラス複合材料が第一の非晶質相を含有するという証拠は、例えば、示差走査熱量測定(DSC)によって提供することができる。バルク金属ガラス複合材料が非晶質相を含有する場合、温度の上昇に伴うガラス転移の吸熱信号、続いて、温度のさらなる上昇に伴う結晶化の発熱信号が、DSC測定において観察され得る。吸熱信号は、材料、特に複合材料が熱を吸収することを意味し、発熱信号は、材料、特に複合材料が熱を放出することを意味する。DSC測定におけるこの挙動は、第一の相の純材料についても観察することができる。対照的に、結晶性金属は、ガラス転移または結晶化に起因する信号をDSC中に示さない。非晶質相は、電子顕微鏡(REM、TEM)でもX線回折でも検出できる。好ましい実施形態では、金属ガラスは、少なくとも50%、特に少なくとも70%、および最も好ましくは少なくとも90%が非晶質である相を意味すると理解される。

【0049】

第一の相と少なくとも1つの追加の相との間の重量比は、本発明によれば、さらに限定されない。好ましくは、第一の相の割合は、少なくとも50重量%以上、または特に70重量%以上、あるいは最も好ましくは90重量%以上である。その結果、バルク金属ガラス複合材料は、純粋なバルク金属ガラスの有利な特性をできるだけ多く保持することができる。

【0050】

代替の実施形態では、バルク金属ガラス複合材料全体における第一の相の重量比は、50重量%未満、特に25重量%未満、最も好ましくは10重量%未満である。第一の相と少なくとも1つの追加の相とで異なる重量比を設定することによって、利用可能なバルク金属ガラス複合材料の材料特性を、目標とする方法で調整することができる。

【0051】

本発明によれば、バルク金属ガラス複合材料は、少なくとも1つの追加の相を含む。少なくとも1つの追加の相は、連続的に存在しても、あるいは不連続的に存在してもよい。少なくとも1つの追加の相が不連続に存在する場合、この追加の相の多数の孤立した領域

10

20

30

40

50

がバルク金属ガラスのマトリックス中に見出される。少なくとも1つの追加の相が連続的に存在する場合、それは、ネットワーク、特に一貫して接続されたネットワーク構造を形成することができる。少なくとも1つの追加の相は、第一の相のマトリックス中に微細に分散または凝集させることができる。凝集とは、この文脈において、少なくとも1つの追加の相の領域が、少なくとも部分的に互いに接触していることを意味する。

【0052】

好ましくは、バルク金属ガラス複合材料は、等方性の機械的特性を有することができる。等方性とは、材料特性が方向に依存しないことを意味する。等方性材料特性は、特に、球形またはほぼ球形の粉末を使用して第一の相および少なくとも1つの追加の相を生成する場合に得ることができる。これは、粉末を非常に近い溶融温度でバルク金属ガラス複合材料に加工することができるが、等方性の機械的特性が達成されない剪断法(SPD)と比較して、本発明による方法の特別な利点である。これは、特に、そのようなSPD方法における剪断の方向によるものである。

10

【0053】

好ましくは、第一の相および少なくとも1つの追加の相は、互いに200以下、特に150以下離れた融点を有する。特に好ましくは、少なくとも1つの追加の相は、第一の相よりも高い融点を有する。

【0054】

好ましくは、バルク金属ガラス複合材料は、それが含有する全ての固体の理論的に達成可能な材料密度に対して95%以上、特に97%以上の相対密度を有する。

20

【0055】

本発明によれば、バルク金属ガラス複合材料の製造は、粉末ベースの積層造形法によって行われる。粉末ベースの積層造形法の基本原理は、好ましくは、少なくとも以下のステップを含む。

- 1) まず、粉末の薄層を生成する。
- 2) 次に、粉末層を高エネルギー放射線で加熱するので、粉末層の個々の粒子は、加熱された領域で互いに接続し、特に融合し、それによって、接続材料層が得られる。
- 3) 任意選択で、次のステップで、別の粉末層を、以前に生成された材料層上に塗布することができる。
- 4) ステップ2)と同様に、追加で塗布された粉末層を高エネルギー放射線で加熱し、その結果、加熱された領域内の粉末の粒子は、別の接続材料層に接続し、特に融合する。
- 5) 任意選択で、任意の厚さのバルク金属ガラス複合材料を、任意の数のさらなる材料層の生成と積層とを繰り返すことによって得ることができる。
- 6) コンポーネントの完成後、材料層の一部ではない、ルーズな(loose)非加熱粉末をコンポーネントから除去することができる。

30

【0056】

好ましくは、ステップ1)において、粉末の層は、構築プレートとも呼ばれるベースプレートに塗布される。粉末または粉末混合物の薄層の層厚は、好ましくは5 μ m~500 μ mの範囲である。粉末層が塗布されるベースプレートまたは構築チャンバは、任意選択で、加熱することができる。粉末層の塗布は、好ましくは、スキージまたはローラーによって行われる。

40

【0057】

ステップ2)では、以前に生成した粉末層を加熱する。好ましくは、加熱は、予め規定された領域において、高エネルギー放射線によって選択的に行われる。好ましい実施形態では、単一の粉末層からの単一の材料層の生成は、粉末ベースの積層造形方法を既に構成する。特定の設計に応じて、様々な粉末ベースの積層造形方法を使用することができる。粉末がレーザ放射線によって加熱される場合、これを選択的レーザ溶融(SLM)と呼ぶ。対照的に、粉末が電子放射によって加熱される場合、これは電子ビーム溶融(EBM)と呼ばれる。EBM方法は、真空下で行うことが好ましい。SLMは、好ましくは、不活性ガス雰囲気下、例えば、窒素またはアルゴン雰囲気下で行われる。SLM方法で使用さ

50

れるレーザ放射線は、本発明によれば、さらに制限されず、異なる波長および出力を有してもよい。好ましくは、使用されるレーザ放射線は、400 nm ~ 10 μm の範囲、好ましくは800 nm ~ 10 μm の赤外線範囲の波長を有する。レーザ放射線は、パルス状であっても連続的であってもよい。特に好ましくは、レーザ放射線は、赤外線範囲の波長、例えば、約1060 nm を有するYbファイバレーザによって生成される。例えば、約530 nm の波長を、Ybファイバレーザの周波数ダブリングに使用することができる。本発明によれば、レーザ出力も、さらに限定されない。しかしながら、レーザ出力は、バルク金属ガラスの少なくとも1つの相を溶融させることができるのに十分な高さであることが好ましい。好ましくは、粉末層の加熱は、予め定められた領域において、高エネルギー放射線によって選択的に行われる。

10

【0058】

ステップ3)において、第一の層と同様に別の粉末層を生成し、第一の材料層上に配置する。粉末または粉末混合物の薄層の層厚は、好ましくは、5 μm ~ 500 μm の範囲である。

【0059】

ステップ4)において、追加の任意の粉末層を、高エネルギー放射線で加熱する。得られる追加の材料層は、好ましくは、自己接続しているだけでなく、下にある材料層にも接続されている。追加の粉末層の加熱は、好ましくは、所定の領域で選択的に行われる。

【0060】

追加の材料層を繰り返し塗布することにより、最大鑄造厚さよりも著しく厚いバルク金属ガラス複合材料を得ることができる。加熱は、好ましくは、ステップ2)、4)と、高エネルギー放射線を所定の領域で用いる全ての追加の任意のステップで、選択的に実施される。その結果、複雑な輪郭を有する個々の材料層を生成することができる。複雑な輪郭を有する複数の材料層を積み重ねることによって、完成した三次元コンポーネントをバルク金属ガラス複合材料から製造することができる。材料層を得るために個々の粉末層をどのように選択的に加熱しなければならないかに関する情報は、コンピュータで計算する。この目的のために、製造するコンポーネントの仮想モデルは、任意の数の断面に分解され、その合計が完成したコンポーネントになる。所定の形状輪郭に従って、それぞれの粉末層を選択的に加熱することによって、完成した三次元コンポーネント、特に、技術的用途において直接かつ後処理なしで使用することができるコンポーネントを、本方法によって組み立てることができることが好ましい。

20

30

【0061】

ステップ6)では、通常、ルーズな粉末が除去される。必要に応じて、得られた複合材料または得られたコンポーネントは、手順の完了後に、例えば、サンドブラストまたは熱間静水圧プレスなどの表面処理によって処理されてもよい。必要に応じて、得られたコンポーネントを、研削およびフライス加工のようなサブトラクティブ法で処理することもできる。

【0062】

原則として、粉末ベースの積層造形方法を実施するための装置は、通常、同様に構成される。この方法に使用することができるシステムおよび装置は、当業者に知られている。

40

【0063】

粉末ベースの積層造形方法における使用のために、粉末を、好ましくは、第一の相のための前駆体として使用する。粉末ベースの積層造形方法における使用のために、粉末またはネットワーク構造を、少なくとも1つの追加の相のための前駆体として使用する。本発明による方法において粉末を使用する場合、これらの粉末粒子の形態は、好ましくは、ほぼ球形の形状、ロッド、楕円体、ファイバ、フレーク、小板、またはこれらの形状の混合物を含むことができる。ほぼ球形の形状は、粒子の少なくとも80%が以下の条件：

$$0.8 \leq d_{\min} / d_{\max} \leq 1.0$$

を満たすものを意味すると理解される。ここで、 d_{\min} は粒子の最小直径、 d_{\max} は最大直径である。

50

【0064】

本方法で使用される粉末は、様々な方法で調製することができる。適切な方法は、粉末製造の当業者に公知である。

【0065】

本発明の好ましい実施形態において、粉末は、 $1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ の範囲の粒度分布 d_{50} を有する。好ましくは、粉末は、 $10\ \mu\text{m} \sim 45\ \mu\text{m}$ または $20\ \mu\text{m} \sim 65\ \mu\text{m}$ の範囲の粒度分布を有し、それぞれ値範囲の下限値は d_2 値を与え、上限値は d_{90} 値を与える。

【0066】

それぞれの粉末は、ISO 13320 : 2009 に準拠したレーザ回折粒度分析法により乾燥分散液として測定することができ、計測データから体積分布曲線を求めることができる。体積分布曲線から、値 d_2 、 d_{50} 、および d_{90} は、ISO 9276 - 2 : 2014 に従って計算できる。

【0067】

好ましくは、本発明に使用される全ての粉末は、均質層としてスキージで粉末を塗布するのに十分な流動性を有する。

【0068】

好ましくは、粉末ベースの積層造形方法は、少なくとも2つの粉末の粉末混合物の使用を含む。好ましくは、バルク金属ガラスの少なくとも第一の粉末および少なくとも1つの追加の粉末が、本発明による方法のために使用される。本発明の特に好ましい実施形態では、少なくとも1つの粉末と1つまたは複数のネットワーク構造との混合物を、粉末ベースの積層造形方法で使用することができ、この実施形態では、バルク金属ガラスの少なくとも1つの粉末を使用する。本発明の範囲内で、粉末またはネットワーク構造は、バルク金属ガラス複合材料の少なくとも1つの追加の相のための前駆体として使用することができる。使用されるネットワークの構成および本発明による方法における正確な使用に応じて、ネットワークは、バルク金属ガラス複合材料または三次元コンポーネントの機械的特性に、異方性をもたらすことができる。複合材料に埋め込まれたこれらのネットワーク構造を使用して、複合材料または得られる三次元コンポーネントの方向依存特性を、目標を絞って与えることができる。粉末ベースの積層造形方法における使用のために、上記のような第一の相のための材料からの粉末を、第一の相のための前駆体として使用することができる。粉末ベースの積層造形方法における使用のために、上記のような少なくとも1つの追加の相のための材料からの粉末を、少なくとも1つの追加の相のための前駆体として使用することができる。

【0069】

特に好ましい実施形態では、バルク金属ガラスからの粉末と、さらなる材料からの少なくとも1つの粉末との粉末混合物を、粉末ベースの積層造形方法に使用する。ここで、少なくとも1つの追加の材料は、少なくとも1つの追加の相の材料に対応する。

【0070】

好ましくは、粉末ベースの積層造形方法における使用のために、特に粉末混合物中で使用される粉末は、高エネルギー放射線、特に同じ放射線の影響下で、区別された溶融挙動を有する。高エネルギー放射線は、電磁放射線であっても、あるいは電子放射線であってもよい。特に、粉末ベースの積層造形方法で使用するための異なる粉末は、電磁放射線に対して様々な光吸収係数を有する。電磁放射線は、赤外線を含むことが好ましい。赤外線は、 $800\ \text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ の波長範囲、例えば、 $1064\ \text{nm}$ の電磁放射線を意味すると理解される。電磁放射線の影響下で分化された溶融挙動は、異なる透過特性および/または反射特性に起因することができる。代替の実施形態では、高エネルギー放射線の影響下での溶融挙動は、他の物理特性、例えば、異なる電気伝導率または熱伝導度によるものであってもよい。電磁放射線との相互作用が異なる粉末材料をこのように使用することによって、または導電率が異なる粉末を使用することによって、材料を、同様の融点を有するバルク金属ガラス複合材料に加工することができる。これは、例えば、レーザ放射線の影

10

20

30

40

50

響下で、バルク金属ガラスを製造するための粉末は溶融し得るが、その一方で、少なくとも1つの追加の相を製造するための粉末は固体のままであり得ることを意味する好ましくは、粉末の加熱は十分に短時間で行われ、熱の放散は十分に高く、その結果、第一の相を製造するための粉末のみが溶融し、その一方で、少なくとも1つの追加の相を製造するための粉末は、部分的にまたは完全に固体のままである。特に、少なくとも1つの追加の相の製造のための材料、特に粉末は、少なくとも第一の相の材料の溶融物中に完全に溶解しないことが好ましい。

【0071】

溶融温度に近いこのような材料組合せの一例は、Heraeus Additive Manufacturing GmbHによる市販合金AMZ4（融点915）と銅（融点1085）である。これらの材料の融点は、170しか離れていない。鑄造法によって、これらの材料からバルク金属ガラス複合材料を製造しようとする、銅は合金の溶融物中で溶融または溶解する。

10

【0072】

三次元コンポーネントは、本発明によるバルク金属ガラス複合材料から様々な方法で製造することができる。好ましくは、得られるコンポーネントは、バルク金属ガラス複合材料を含有するか、またはそれからなる。

【0073】

本発明によれば、三次元コンポーネントは、その幾何学的形状および拡張において、さらに限定されない。好ましくは、三次元ボディは、材料の遷移を伴わずに、すなわち、1つのピースとして設計される。好ましい実施形態では、三次元形態は、実質的に中実であり、したがって、一切の空洞も含まない。別の好ましい実施形態では、三次元ボディは、チャンネル、ダクトなどの内部空洞を有することができる。

20

【0074】

最も単純な場合には、本発明による方法で製造することができる三次元コンポーネントは、粉末ベースの積層造形方法によって単一の粉末層から生成された単一の材料層からなる。

【0075】

代替の実施形態では、本発明によるバルク金属ガラス複合材料からの三次元コンポーネントの前駆体は、任意の数の材料層を積層することによって生成することができる。本発明によるバルク金属ガラス複合材料からのこの前駆体は、ワークピースと考えることができ、その後、サブトラクティブ法（フライス加工または切削）などの既知の製造方法で、本発明によるバルク金属ガラス複合材料からの完成した三次元コンポーネントに処理することができる。代替として、ワークピースは、熱可塑性成形によって、さらに処理することもできる。

30

【0076】

しかしながら、三次元コンポーネントをも生成するために、複合材料の生成と並行して、本発明による粉末ベースの積層造形方法を使用することが好ましい。これは、それぞれの材料層を生成する際に、接続された材料層が既に完成した三次元コンポーネントになるように、輪郭が選択されることを意味する。

40

【0077】

三次元コンポーネントを製造するために、粉末ベースの積層造形方法を、使用する場合、他の方法と比較して、特に複雑な幾何学的形状、または臨界鑄造厚さとしても知られる達成可能な最大鑄造厚さを超える特に大きな厚さを有する三次元コンポーネントを、バルク金属ガラス複合材料から製造することができる。

【0078】

より複雑な形状は、本発明による複合材料の複数の材料層が接続されている点で、特に、粉末ベースの添加物製造方法を用いて製造することができ、ここで、各材料層は、所定の領域における粉末層の選択的な加熱によって生成される。複雑な輪郭を有する連続した材料層の組成によって、複雑な三次元コンポーネントを生成することができる。典型的に

50

は、複雑な輪郭を有する個々の材料層を、コンポーネントの仮想モデルが特定の数の断面に分解され、その結果、コンポーネントを通る各個々の断面を材料層として生成することができる。

【0079】

特に、アンダーカットを有するバルク金属ガラス複合材料からの三次元コンポーネントは、本発明による方法で得ることができる。鑄造法では、鑄造金型から完成したコンポーネントを取り除くことができないため、アンダーカットは不可能または非常に困難である。アンダーカットの単純な例は、単一部品の鑄造用金型から取り外すことができないフックとすることができる。例えば、本発明による方法では、空洞を有する一体コンポーネントも可能である。特に、本発明によるコンポーネントは、高いアスペクト比を有する構造物を含むこともできる。例えば、アスペクト比は、20以上とすることができる。アスペクト比とは、構造物の最大膨張方向と構造物の最小膨張方向との比である。例えば、バルク金属ガラス複合材料のための他の処理方法ではアクセスできない格子構造またはネットワーク構造を、本発明による方法で製造することができる。例えば、粉末ベースの積層造形方法によって、少なくとも1つの膨張方向、特に2つの膨張方向において100~500 μm の寸法を示し、その一方で、別の、特に第三の膨張方向が1cm以上の寸法を有する、バルク金属ガラス複合材料からコンポーネントを容易に製造することができる。

10

【0080】

粉末ベースの積層造形方法の特別な利点は、製造可能なコンポーネントが、その膨張において最大鑄造厚さに限定されないことである。特に、この方法は、バルク金属ガラス複合体のための他の処理方法では不可能なコンポーネントを、フレキシブルに構築する可能性を提供する。

20

【0081】

本発明は、さらに、バルク金属ガラスを含む第一の相と、少なくとも1つの追加の相とを含むバルク金属ガラス複合材料からなる三次元コンポーネントに関し、バルク金属ガラス複合材料は等方性の機械的特性を有し、第一の融点と少なくとも1つの追加の相の融点は互いに200以下離れていることを特徴とする。

【0082】

原則として、本発明による方法によって製造されたバルク金属ガラス複合材料の使用は、それ以上限定されない。好ましい実施形態では、バルク金属ガラス複合材料は、バルク金属ガラスにも適していると、当業者が考える用途に使用することができる。バルク金属ガラス複合材料の好ましい用途は、摩耗のないコンポーネントおよび/または高強度コンポーネントを必要とするものである。バルク金属ガラス複合材料の特に好ましい用途は、例えば、ギア、ばね、ハウジング、時計コンポーネント、および医療技術用途（例えば、プロテーゼ）から選択される。

30

【実施例】

【0083】

例示的なバルク金属ガラス複合材料を製造するために、以下の粉末：1) AMZ4 (ZrCu-AlNb合金、Heraeus Adibitic Manucature GmbH、ドイツ)、2) 銅粉末を調製した。AMZ4片の粒度は $d_{50} = 22\mu\text{m}$ で、銅粉末の粒度は $d_{50} = 25\mu\text{m}$ であった。2つの粉末を処理して、均一な粉末混合物とした。この混合物は90重量%のAMZ4粉末および10重量%の銅粉末を含有した。選択的レーザ溶融(SLM)を使用して、粉末を層状に処理して、バルク金属ガラス複合材料にした。レーザ出力は、AMZ4合金の粉末粒子が溶融するのに対し、その一方で、銅の粉末粒子が固体のままであるように選択した。この場合、レーザ出力は $P = 50\text{W}$ 、走査速度は 3000mm/s 、線幅は約 $45\mu\text{m}$ であった。

40

【0084】

特定のパラメータを用いて、1cmのエッジ長を有する立方体を作製した。得られた試料から、ダイヤモンド鋸で立方体を切断し、その切断面を研削し、研磨することによって、すり合わせを作成した。すり合わせ面を、光学顕微鏡を用いて検討した。その結果を図

50

2 に示すが、暗い領域は第一の非晶質相に起因し、明るい領域は銅相に起因する。さらに、得られたバルク金属ガラス複合材料の一部を、DSCを用いて測定した。この目的のために、約50mgの薄い小板をダイヤモンド鋸で立方体から切り取った。DSC測定は、室温～650の温度範囲で20K/分の加熱速度で行った。DSC測定の結果を図1に示す。図から分かるように、この測定は、温度の上昇に伴い、ガラス転移に典型的な吸熱信号と、それに続いて、以前の非晶質相の結晶化過程に典型的な発熱信号とを示す。この測定は、バルク金属ガラス複合材料中に非晶質相が存在することの証拠として役立つ。これに対して、結晶性金属のDSC測定では、ガラス転移も結晶化も検出されなかった。

【 図 1 】

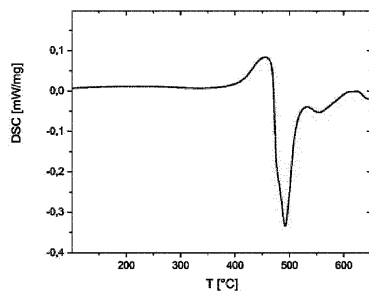


Abbildung 1:

【 図 2 】



Abbildung 2:

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/052503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B22F 1/00</i> (2006.01); <i>B22F 3/105</i> (2006.01); <i>B33Y 10/00</i> (2015.01); <i>B33Y 70/00</i> (2015.01); <i>C22C 45/10</i> (2006.01); <i>C22C 1/00</i> (2006.01); <i>C22C 33/04</i> (2006.01); <i>C22C 33/00</i> (2006.01); <i>B22F 3/00</i> (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B22F; B33Y; C22C; B32B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107470627 A (UNIV JILIN) 15 December 2017 (2017-12-15) page 5, paragraph 1; figure 1 page 8, paragraphs 1,3,5 page 10, paragraph 1	1-3,6-8
X	US 2015315678 A1 (POOLE JOSEPH C [US] ET AL) 05 November 2015 (2015-11-05) paragraphs [0008], [0029], [0032], [0034] - [0035], [0045], [0060], [0072] - [0073], [0076], [0078]; figure 1	1-11
X	LI X P ET AL. "The role of a low-energy-density re-scan in fabricating crack-free Al ₈₅ Ni ₅ Y ₆ Co ₂ Fe ₂ bulk metallic glass composites via selective laser mel" <i>MATERIALS AND DESIGN, LONDON, GB</i> , Vol. 63, 24 June 2014 (2014-06-24), pages 407-411 DOI: 10.1016/J.MATDES.2014.06.022 ISSN: 0261-3069, XP029046631 page 407, column 2, paragraph 2; figures 2,4 page 408, column 1, paragraph 2	1,5,8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date, or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 16 April 2019	Date of mailing of the international search report 25 April 2019	
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016	Authorized officer Lemoisson, Fabienne Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/052503

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102010027802 A1 (LEIBNIZ INST FUER FESTKOERPER [DE]) 16 May 2012 (2012-05-16) paragraphs [0001], [0012], [0017], [0025] - [0026]	1,3,5,8-11
X	US 2014023821 A1 (KWON SOON-JAE [KR] ET AL) 23 January 2014 (2014-01-23) paragraphs [0003], [0097], [0100]	10,11
A	LI X P ET AL. "Crystallization behaviour and thermal stability of two aluminium-based metallic glass powder materials" <i>MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 530, 26 September 2011 (2011-09-26), pages 432-439, [retrieved on 2011-10-07] DOI: 10.1016/J.MSEA.2011.09.107 ISSN: 0921-5093, XP028116485 figure 7	10
X	HAYS C C ET AL. "MICROSTRUCTURE CONTROLLED SHEAR BAND PATTERN FORMATION AND ENHANCED PLASTICITY OF BULK METALLIC GLASSES CONTAINING IN SITU FORMED DUCTILE PHASE DENDRITE DISPERSIONS" <i>PHYSICAL REVIEW LETTERS, AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, US</i> , Vol. 84, No. 13, 27 March 2000 (2000-03-27), pages 2901-2904 DOI: 10.1103/PHYSREVLETT.84.2901 ISSN: 0031-9007, XP001181390 page 2901, column 2; figure 1	10
X	JP 2010106331 A (FUKUDA METAL FOIL POWDER; UNIV TOHOKU) 13 May 2010 (2010-05-13) paragraphs [0001], [0013], [0015], [0017]	10,11
X	CN 101787501 A (UNIV BEIJING SCIENCE & TECH) 28 July 2010 (2010-07-28) page 8	10
X	KR 20070109300 A (UNIV YONSEI SEOUL [KR]) 15 November 2007 (2007-11-15) figure 1; table 2	10
A	Aaron Wiest. "Thermoplastic Forming and Related Studies of the Supercooled Liquid Region of Metallic Glasses Thesis by" <i>CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY</i> , 01 January 2010 (2010-01-01), pages 1-198, Retrieved from the Internet: http://thesis.library.caltech.edu/5472/15/Wiest_Thesis_12-22-09.pdf [retrieved on 2017-03-17] XP055355973 tables 2.1, 3.3,4.1	10
A	EP 0905269 A1 (YKK CORP [JP]; INOE AKIHISA [JP]) 31 March 1999 (1999-03-31) figure 3	10
A	US 2006144475 A1 (INOUE AKIHISA [JP] ET AL) 06 July 2006 (2006-07-06) table 1	10
A	CN 101629252 A (UNIV NANJING SCIENCE & TECH) 20 January 2010 (2010-01-20)	10
A	US 2002036034 A1 (XING LI-QIAN [US] ET AL) 28 March 2002 (2002-03-28)	10
X	WO 2017123107 A1 (POLITECHNIKA WARSZAWSKA [PL]) 20 July 2017 (2017-07-20) example 3	1,3-5,9-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/052503

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	107470627	A	15 December 2017	NONE	
US	2015315678	A1	05 November 2015	NONE	
DE	102010027802	A1	16 May 2012	NONE	
US	2014023821	A1	23 January 2014	KR 20140018459 A US 2014023821 A1	13 February 2014 23 January 2014
JP	2010106331	A	13 May 2010	JP 5250388 B2 JP 2010106331 A	31 July 2013 13 May 2010
CN	101787501	A	28 July 2010	NONE	
KR	20070109300	A	15 November 2007	NONE	
EP	0905269	A1	31 March 1999	DE 69818599 T2 EP 0905269 A1 JP H1171660 A US 6231697 B1	05 August 2004 31 March 1999 16 March 1999 15 May 2001
US	2006144475	A1	06 July 2006	DE 60313879 T2 EP 1548143 A1 JP 3963802 B2 JP 2004091868 A US 2006144475 A1 WO 2004022811 A1	06 September 2007 29 June 2005 22 August 2007 25 March 2004 06 July 2006 18 March 2004
CN	101629252	A	20 January 2010	NONE	
US	2002036034	A1	28 March 2002	AU 9300401 A US 2002036034 A1 WO 0227050 A1	08 April 2002 28 March 2002 04 April 2002
WO	2017123107	A1	20 July 2017	CN 108650883 A EP 3402623 A1 KR 20180103981 A US 2019001440 A1 WO 2017123107 A1	12 October 2018 21 November 2018 19 September 2018 03 January 2019 20 July 2017

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/052503

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. B22F1/00	B22F3/105 B33Y10/00 B33Y70/00 C22C45/10 C22C1/00 C22C33/04 C22C33/00 B22F3/00	
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B22F B33Y C22C B32B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	
	Betr. Anspruch Nr.	
X	CN 107 470 627 A (UNIV JILIN) 15. Dezember 2017 (2017-12-15) Seite 5, Absatz 1; Abbildung 1 Seite 8, Absätze 1,3,5 Seite 10, Absatz 1	1-3,6-8
X	US 2015/315678 A1 (POOLE JOSEPH C [US] ET AL) 5. November 2015 (2015-11-05) Absätze [0008], [0029], [0032], [0034] - [0035], [0045], [0060], [0072] - [0073], [0076], [0078]; Abbildung 1 ----- -/--	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		
E frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts	
16. April 2019	25/04/2019	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Lemoisson, Fabienne	

2

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/052503

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	LI X P ET AL: "The role of a low-energy-density re-scan in fabricating crack-free Al85Ni5Y6Co2Fe2bulk metallic glass composites via selective laser mel", MATERIALS AND DESIGN, LONDON, GB, Bd. 63, 24. Juni 2014 (2014-06-24), Seiten 407-411, XP029046631, ISSN: 0261-3069, DOI: 10.1016/J.MATDES.2014.06.022 Seite 407, Spalte 2, Absatz 2; Abbildungen 2,4 Seite 408, Spalte 1, Absatz 2 -----	1,5,8
X	DE 10 2010 027802 A1 (LEIBNIZ INST FUER FESTKOERPER [DE]) 16. Mai 2012 (2012-05-16) Absätze [0001], [0012], [0017], [0025] - [0026] -----	1,3,5,8-11
X	US 2014/023821 A1 (KWON SOON-JAE [KR] ET AL) 23. Januar 2014 (2014-01-23) Absätze [0003], [0097], [0100] -----	10,11
A	LI X P ET AL: "Crystallization behaviour and thermal stability of two aluminium-based metallic glass powder materials", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 530, 26. September 2011 (2011-09-26), Seiten 432-439, XP028116485, ISSN: 0921-5093, DOI: 10.1016/J.MSEA.2011.09.107 [gefunden am 2011-10-07] Abbildung 7 -----	10
X	HAYS C C ET AL: "MICROSTRUCTURE CONTROLLED SHEAR BAND PATTERN FORMATION AND ENHANCED PLASTICITY OF BULK METALLIC GLASSES CONTAINING IN SITU FORMED DUCTILE PHASE DENDRITE DISPERSIONS", PHYSICAL REVIEW LETTERS, AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, US, Bd. 84, Nr. 13, 27. März 2000 (2000-03-27), Seiten 2901-2904, XP001181390, ISSN: 0031-9007, DOI: 10.1103/PHYSREVLETT.84.2901 Seite 2901, Spalte 2; Abbildung 1 -----	10
X	JP 2010 106331 A (FUKUDA METAL FOIL POWDER; UNIV TOHOKU) 13. Mai 2010 (2010-05-13) Absätze [0001], [0013], [0015], [0017] -----	10,11
	----- -/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2019/052503

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 101 787 501 A (UNIV BEIJING SCIENCE & TECH) 28. Juli 2010 (2010-07-28) Seite 8 -----	10
X	KR 2007 0109300 A (UNIV YONSEI SEOUL [KR]) 15. November 2007 (2007-11-15) Abbildung 1; Tabelle 2 -----	10
A	Aaron Wiest: "Thermoplastic Forming and Related Studies of the Supercooled Liquid Region of Metallic Glasses Thesis by", CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 1. Januar 2010 (2010-01-01), Seiten 1-198, XP055355973, Gefunden im Internet: URL: http://thesis.library.caltech.edu/5472/15/Wiest_Thesis_12-22-09.pdf [gefunden am 2017-03-17] Tabellen 2.1, 3.3,4.1 -----	10
A	EP 0 905 269 A1 (YKK CORP [JP]; INOE AKIHISA [JP]) 31. März 1999 (1999-03-31) Abbildung 3 -----	10
A	US 2006/144475 A1 (INOUE AKIHISA [JP] ET AL) 6. Juli 2006 (2006-07-06) Tabelle 1 -----	10
A	CN 101 629 252 A (UNIV NANJING SCIENCE & TECH) 20. Januar 2010 (2010-01-20) -----	10
A	US 2002/036034 A1 (XING LI-QIAN [US] ET AL) 28. März 2002 (2002-03-28) -----	10
X	WO 2017/123107 A1 (POLITECHNIKA WARSZAWSKA [PL]) 20. Juli 2017 (2017-07-20) Beispiel 3 -----	1,3-5, 9-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/052503

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 107470627 A	15-12-2017	KEINE	
US 2015315678 A1	05-11-2015	KEINE	
DE 102010027802 A1	16-05-2012	KEINE	
US 2014023821 A1	23-01-2014	KR 20140018459 A US 2014023821 A1	13-02-2014 23-01-2014
JP 2010106331 A	13-05-2010	JP 5250388 B2 JP 2010106331 A	31-07-2013 13-05-2010
CN 101787501 A	28-07-2010	KEINE	
KR 20070109300 A	15-11-2007	KEINE	
EP 0905269 A1	31-03-1999	DE 69818599 T2 EP 0905269 A1 JP H1171660 A US 6231697 B1	05-08-2004 31-03-1999 16-03-1999 15-05-2001
US 2006144475 A1	06-07-2006	DE 60313879 T2 EP 1548143 A1 JP 3963802 B2 JP 2004091868 A US 2006144475 A1 WO 2004022811 A1	06-09-2007 29-06-2005 22-08-2007 25-03-2004 06-07-2006 18-03-2004
CN 101629252 A	20-01-2010	KEINE	
US 2002036034 A1	28-03-2002	AU 9300401 A US 2002036034 A1 WO 0227050 A1	08-04-2002 28-03-2002 04-04-2002
WO 2017123107 A1	20-07-2017	CN 108650883 A EP 3402623 A1 KR 20180103981 A US 2019001440 A1 WO 2017123107 A1	12-10-2018 21-11-2018 19-09-2018 03-01-2019 20-07-2017

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
B 3 3 Y	70/00	(2020.01)	B 3 3 Y 70/00
B 3 3 Y	80/00	(2015.01)	B 3 3 Y 80/00
B 2 8 B	1/30	(2006.01)	B 2 8 B 1/30
C 2 2 C	45/10	(2006.01)	C 2 2 C 45/10

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT